

高性能光学ポリマーの創製と屈折率制御

研究代表者 小柳津 研一
(先進理工学部 応用化学科 教授)

1. 研究課題

本研究は、前年度の成果をもとに、ジフェニルジスルフィド由来のオリジナル物質である高特性ポリフェニレンスルフィド (PPS) を光学材料へ展開し、モノマーをジスルフィドの各種誘導体へ幅広く拡張することによって、超高屈折率・耐熱・透明 (非晶質) 樹脂として展開した。代表者らが見出した原子屈折の大きいⅡ価硫黄を高濃度に含有する非晶質・熱可塑性ポリマーを拡張し、鎖間相互作用力によるバルク構造の精密制御に基づいて Lorentz-Lorentz 式から予想される超高屈折率を実現すると共に、これを斬新な高機能光学樹脂として展開することを目的とした。その突破口として、鎖間に水素結合を導入すると従来限界を超えた屈折率 (n_D 値) が可視域の高い透明性と共に達成されることを新物質ヒドロキシ PPS の事例から明確にした。

2. 主な研究成果

PPS に代表される芳香族スルフィド類は、芳香環と硫黄原子の繰り返しからなる対称性高い分子構造に基づき結晶性を有する (結晶化度 X_c = 約 50%)。これは材料としてみた場合に成型品の耐久性と機械強度をもたらす一方、成型性に乏しく精密加工困難といった欠点に繋がる。また、異種ポリマーとの相溶性もないため相容系を与えるポリマーブレンドは存在しない。これに対し、代表者らが見いだした芳香族スルフィド類の新合成法は、前年度までに明らかにしたように、環境合致の特徴を最大限活かした超高純度 (従来不可とされた完全ハロゲンフリー) に加え、相容系ブレンドも与えた拡張性が特色であり、熱可塑性材料として極めて魅力的である。特に、従前の光学樹脂より遥かにシンプルな分子構造でありながら、新しい高屈折率材料として拡張できる。

このような光学特性を実現するため、本年度は代表者らが従前検討してきたポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンスルフィド) (PMPS) をはじめとする非晶性 PPS を拡張し、更なる分子構造の工夫によって、熱物性・光学物性や無機材料等との相容性を制御可能であることを見出した。また、類例ない超高屈折率 ($n_D \sim 1.8$) を達成するための新たな方法論に向けた手掛かりを得た。

具体的には、図 1 に示すように PPS の側鎖にメトキシ基を置換した誘導体 (OMePPS) を酸化重合によって合成し、非晶性かつ優れた耐熱性 ($T_g \sim 125^\circ\text{C}$), 屈折率 ($n_D = 1.73$), アッベ数 ($\nu_D = 22$), 可視光透過率 (膜厚 $1\ \mu\text{m}$ 換算で $> 96\ \%T$) を与えることを明らかにした。

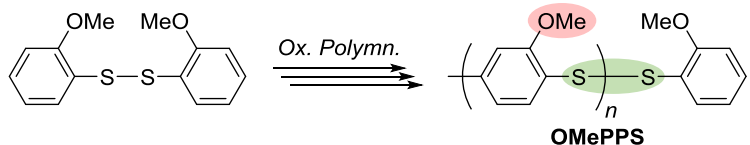


図 1. 酸化重合による OMePPS の合成。側鎖と末端の高い反応性によって、種々の展開が可能である。

メトキシ基の酸素原子が有するドナー性にに基づき、種々の高屈折率無機微粒子 (TiO_2 , ZrO_2) が 20 ~ 100 nm で分散した透明なハイブリッド膜が得られ、更に高い屈折率 ($n_D = 1.76$) を示すことも明確にした。また、図 2 に示すように、OMePPS 主鎖内に 1 つのみ存在するジスルフィド結合を化学変換し、片末端にカルボキシル基を有する修飾体へ誘導することで、無機微粒子の分散径を数~50 nm まで低減させることに成功した。

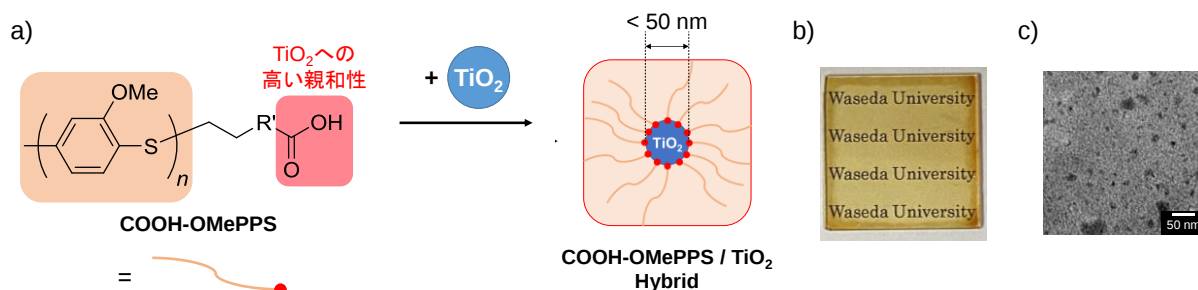


図 2. OMePPS の末端修飾と、無機微粒子とのハイブリッド化による高屈折率化: (a) 末端修飾体と TiO_2 微粒子が形成するモルフォロジーの模式図. (b) 末端修飾体と TiO_2 のハイブリッド膜. (c) ハイブリッド膜の TEM 像. 無機微粒子が 50 nm 以下で分散し (概ね数 nm 径), 高い相容性を達成.

さらに、メトキシ基はアルキル基と比較して反応性が高いことから、重縮合法で得られる PPS や、従前検討したアルキル置換 PPS では不可能であった多様な展開が可能となる。その一例として、OMePPS のメトキシ基を適切な条件でヒドロキシ基に変換し、フェノール性水酸基を有する PPS 誘導体を初めて得た。このヒドロキシ置換 PPS は、水素結合性に基づいて密度が向上し、高いアッペ数と透明性を保持しながら超高屈折率 ($n_D \sim 1.8$) を示すことを明らかにした。

3. 共同研究者

畠山 歓 (先進理工学部 応用化学科 講師 (任期付))

4. 研究業績

4.1 学術論文

1. Y. Wang, Y. Hasegawa, T. Serikawa, K. Oyaizu,* H. Nishide,* “Ultrahigh Oxygen-scavenging Norbornene Copolymers Bearing Imidazolyl Iron Complex for Fabricating Active and Sustainable Packaging Films”, *Chem. Commun.*, **56**, 964-967 (2020). DOI: 10.1039/c9cc08788e
2. K. Hatakeyama-Sato, S. Kimura, S. Matsumoto, K. Oyaizu,* “Facile Synthesis of Poly(glycidyl ether)s with Ionic Pendant Groups by Thiol-ene Reactions”, *Macromol. Rapid Commun.*, **41**, 1900399 (2020). DOI: 10.1002/marc.201900399
3. Y. Wang, R. Nakamura, T. Suga,* S. Li, Y. Ohki, H. Nishide, K. Oyaizu,* “Facile Synthesis of Isotactic Polyacrylonitrile via Template Polymerization in Interlayer Space for Dielectric Energy Storage”, *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2**, 775-781 (2020). DOI: 10.1021/acsapm.9b01074

4. K. Hatakeyama-Sato, T. Tezuka, M. Umeki, K. Oyaizu,* “AI-assisted Exploration of Superionic Glass-type Li⁺ Conductors with Aromatic Structures”, *J. Am. Chem. Soc.*, **142**, 3301-3305 (2020). DOI: 10.1021/jacs.9b11442
5. K. Hatakeyama-Sato, R. Mizukami, T. Serikawa, K. Oyaizu,* H. Nishide,* “A Highly Flexible Yet >300 mAh cm⁻³ Energy Density Lithium-ion Battery Assembled with the Cathode of a Redox-active Polyether Binder”, *Energy Technol.*, **8**, 1901159 (2020). DOI: 10.1002/ente.201901159
6. K. Oka, S. Furukawa, S. Murao, T. Oka, H. Nishide, K. Oyaizu, “Poly(dihydroxybenzoquinone): Its High-density and Robust Charge Storage Capability in Rechargeable Acidic Polymer-air Batteries”, *Chem. Commun.*, **56**, 4055-4058 (2020). DOI: 10.1039/D0CC00660B
7. K. Hatakeyama-Sato, T. Tezuka, R. Ichinoi, S. Matsumono, K. Sadakuni, K. Oyaizu,* “Metal-free, Solid-state, and Paper-like Rechargeable Batteries Consisting of Redox-active Polyethers”, *ChemSusChem*, **13**, 2443-2448 (2020). DOI: 10.1002/cssc.201903175
8. K. Hatakeyama-Sato, T. Akahane, C. Go, T. Kaseyama, T. Yoshimoto, K. Oyaizu,* “Ultrafast Charge/discharge by a 99.9% Conventional Lithium Iron Phosphate Electrode Containing 0.1% Redox-active Fluorofluorin Polymer”, *ACS Energy Lett.*, **5**, 1712-1717 (2020). DOI: 10.1021/acsenenergylett.0c00622
9. K. Oka, C. Strietzel, R. Emanuelsson, H. Nishide, K. Oyaizu,* M. Strømme, M. Sjödin,* “Conducting Redox Polymer as a Robust Organic Electrode-active Material in Acidic Aqueous Electrolyte towards Polymer-air Secondary Batteries”, *ChemSusChem*, **13**, 2280-2285 (2020). DOI: 10.1002/cssc.202000627
10. K. Suwa, T. Suga, K. Oyaizu, H. Segawa, H. Nishide,* “Phenolic Antioxidant-incorporated Durable Perovskite Layers and Their Application for a Solar Cell”, *MRS Commun.*, **10**, 312-316 (2020). DOI: 10.1557/mrc.2020.25
11. K. Oka, Y. Kaiwa, S. Furukawa, H. Nishide, K. Oyaizu,* “Reversible Hydrogen Fixation and Release under Mild Conditions by Poly(vinylquinoxaline)”, *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2**, 2756-2760 (2020). DOI: 10.1021/acsapm.0c00338
12. Y. Wang, K. Oyaizu,* H. Nishide,* “Allylic Hydrocarbon Polymers Complexed with Fe(II)(salen) as a Ultrahigh Oxygen-scavenging and Active Packaging Film”, *Pure Appl. Chem.*, **92**, 871-882 (2020). DOI: 10.1515/pac-2020-0102

13. K. Hatakeyama-Sato, M. Umeki, T. Tezuka, K. Oyaizu,* “Charge-transfer Complexes for Solid-state Li⁺ conduction”, *ACS Appl. Electron. Mater.*, **2**, 2211-2217 (2020). DOI: 10.1021/acsaelm.0c00393
14. K. Hatakeyama-Sato, K. Oyaizu,* “Integrating Multiple Materials Science Projects in a Single Neural Network”, *Commun. Mater.*, **1**, 49 (2020). DOI: 10.1038/s43246-020-00052-8 (Open Access)
15. K. Oka, R. Löfgren, R. Emanuelsson, H. Nishide, K. Oyaizu,* M. Strømme, M. Sjödin,* “Conducting Redox Polymer as Organic Anode Material for Polymer-manganese Secondary Batteries”, *ChemElectroChem*, **7**, 3336-3340 (2020). DOI: 10.1002/celec.202000711 (Open Access)
16. K. Oka, Y. Kaiwa, M. Kataoka, K. Fujita, K. Oyaizu,* “A Polymer Sheet-based Hydrogen Carrier”, *Eur. J. Org. Chem.*, **2020**, 5876-5879 (2020). DOI: 10.1002/ejoc.202001004
17. S. Watanabe, K. Oyaizu,* “Methoxy-substituted Phenylenesulfide Polymer with Excellent Dispersivity of TiO₂ Nanoparticles for Optical Application”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **93**, 1287-1292 (2020). DOI: 10.1246/bcsj.20200170
18. J. Miyake, Y. Ogawa, T. Tanaka, J. Ahn, K. Oka, K. Oyaizu, K. Miyatake,* “Rechargeable Proton Exchange Membrane Fuel Cell Containing an Intrinsic Hydrogen Storage Polymer”, *Commun. Chem.*, **3**, 138 (2020). DOI: 10.1038/s42004-020-00384-z
19. K. Oka, S. Murao, K. Kobayashi, H. Nishide, K. Oyaizu,* “Charge- and Proton-Storage Capability of Naphthoquinone-Substituted Poly(allylamine) as Electrode-active Material for Polymer-Air Secondary Batteries”, *ACS Appl. Energy Mater.*, **3**, 12019-12024 (2020). DOI: 10.1021/acsaem.0c02178

4.2 総説・著書

なし

4.3 招待講演

1. 小柳津研一, 「有機系蓄電池の電荷貯蔵機構と将来性」, 応用物理学会有機分子・バイオエレクトロニクス分科会, 2020.1.30, 東京.
2. 小柳津研一, 「蓄エネ機能高分子の設計: 有機電池と水素キャリア高分子」, 2020 年度水素・燃料電池材料研究会講座, 2020.10.16, オンライン.

3. 小柳津研一,「機械学習による全固体リチウムイオン電池用電解質の設計」,第10回CSJ化学フェスタ,「データサイエンスの世界をのぞいてみませんか?」,2020.10.20,オンライン.
4. 小柳津研一,「水素を貯める高分子」(特定テーマ依頼発表),第69回高分子討論会,2020.9.16-18,オンライン開催.

4.4 受賞・表彰

1. 最優秀ポスター発表賞(CSJ化学フェスタ賞)(日本化学会),「電荷移動錯体とリチウム塩を複合した有機固体電解質の作製と全固体二次電池への適用」,第10回CSJ化学フェスタ,2020.11.
2. 優秀ポスター発表賞(日本化学会),「2,3-ジメチルキノキサリン高分子ゲルでの温和な条件下における素早い水素化・水素発生」,第10回CSJ化学フェスタ,2020.11.
3. 優秀ポスター発表賞(日本化学会),「両性イオン含有高分子ドーマントの合成と透明な超親水性コーティングの作成」,第10回CSJ化学フェスタ,2020.11.

4.5 学会および社会的活動

MRS Communications, Advisory Board

高分子学会水素・燃料電池材料研究会,第35期運営委員

高分子学会超分子研究会,第35期運営委員

高分子学会関東支部,第35期常任幹事

高分子学会国際交流委員会,第35期委員

日本化学会第10回化学フェスタ実行委員会,実行委員

日本化学会,理事

5. 研究活動の課題と展望

代表者らがこれまで確立してきた機能材料予測を可能とするマテリアルズ・インフォマティクス(MI)に関する独自の方法論を,界面制御によるポリマーへの無機酸化物ナノ粒子複合化(図2)と組合せ,有機物では類例ない n_D 値の実現について検討する。酸素消費と水副生のみで重合する安全性と環境合致の利点を際立たせ,簡便な成型プロセスにも適合する高い経済性と潜在的な社会ニーズをもった革新的有機材料として定着させることを目指す。